Oxydationen von Anionen und Kationen mit Fluor

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Aron Goldach
aus Piotrkow-Tryb (Polen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1930

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544313_0081

Oxydationen von Anionen und Kationen mit Fluor

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Aron Goldach

aus Piotrkow-Tryb (Polen)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1930

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 3. Juni 1930.

Prof. Dr. *H. Zörnig*
Dekan.

Herrn *Aron Goldach* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 3. Juni 1930 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juni 1930 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIII
Fasciculus Primus, Tertius, Quartus und Quintus.

MEINEN ELTERN IN LIEBE
GEWIDMET

Oxydationen mit Fluor XIV.
Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Silbersalzen.

Schon *J. W. Ritter* hat im Jahre 1804 beobachtet, dass bei der Elektrolyse von Silbernitratlösungen an der Anode schwarze Krystalle entstehen. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist aber erst in vieljähriger Entwicklung durch eine Reihe von Autoren, unter anderen

durch *E. Mulder*[1]), *Ot. Šulc*[2]) und *S. Tanatar*[3]) ermittelt worden. Die empirische Formel $Ag_7O_{11}N$ ist nach *Tanatar* aufzulösen in

$$2\ Ag_3O_4 + AgNO_3,$$

wobei das mit Silbernitrat verbundene Peroxyd als Ag_2O_3 aufzufassen ist, das einen Teil seines Sauerstoffs (nach $3\ Ag_2O_3 = 2\ Ag_3O_4 + O$) verloren hat. Das Oxydationspotential des unbeständigen Ag_2O_3 wurde von *R. Luther* und *F. Pokorny*[4]) zu + 1,57 Volt ermittelt, und in letzter Zeit wurden die bisherigen Ergebnisse von *F. Jirsa*[5]) nochmals durchgearbeitet und bestätigt.

Seit mehreren Jahren mit Versuchen über die Oxydationswirkung von Fluor auf in Wasser gelöste Stoffe beschäftigt, unternahmen wir es, zu prüfen, ob sich auch bei den Silbersalzen das Fluorgas als der Anode ebenbürtig erweisen würde. Einer freundlichen Privatmitteilung zufolge hatte Prof. Dr. *O. Ruff* schon vor einiger Zeit die Bildung schwarzer Niederschläge beim Einleiten von Fluor in Silbersalzlösungen beobachtet, er überliess uns aber in zuvorkommender Weise die Bearbeitung dieses Gegenstandes.

Darstellung von Silber-peroxyd-nitrat und verwandten Verbindungen mit Hilfe von Fluor.

Ein kleines Becherglas enthält Silbernitratlösung und einen Platinrührer; das Fluorgas kommt durch ein Platinröhrchen in die Lösung hinein. Es tritt unverzüglich eine lebhafte Reaktion ein, jede Blase erzeugt eine schwarze glänzende Abscheidung, die Temperatur steigt und es entwickelt sich ozonhaltiges Sauerstoffgas. Man arbeitet am besten unter Kühlung, um Verluste an Peroxydsauerstoff aus dem labilen Produkt zu vermeiden.

Versuche mit Silbernitrat, Silbersulfat, Silberperchlorat und Silberfluorid ergeben in jedem Fall ähnlich aussehende, glänzende schwarze krystalline Niederschläge, die stets, wie die elektrolytisch erzeugten, aus Verbindungen von Silberperoxyd mit dem betreffenden Salz bestehen, was die qualitative Untersuchung einwandfrei erwies. Die Produkte sind in verdünnten Säuren in der Kälte unlöslich, in der Wärme lösen sie sich unter Sauerstoffentwicklung. Konz. Salpetersäure löst unter vorübergehender Braunfärbung. Wasserstoffperoxyd reduziert unter lebhafter Sauerstoffentwicklung zu metallischem Silber, Ammoniak reduziert und löst, während Stickstoff entweicht. Alle diese Reaktionen stehen in voller Übereinstimmung mit dem Verhalten der analogen, an der Anode darstellbaren Verbindungen.

[1]) R. **15**, 236 (1896).
[2]) Z. anorg. Ch. **12**, 89 (1896); **24**, 305 (1900).
[3]) Z. anorg. Ch. **28**, 331 (1901).
[4]) Z. anorg. Ch. **34**, 86 (1903).
[5]) Z. anorg. Ch. **148**, 130 (1925); **158**, 33, 61 (1926); vgl. ausserdem *M. J. Brown*, Trans. Am. Electrochem. Soc. **30**, 67 (1916); *G. I. Higson*, Soc. **119**, 2048 (1921).

Um die besten Bedingungen zur Erlangung guter Ausbeuten an den schwarzen Peroxydkörpern zu ermitteln, wurde einerseits die in einer gemessenen Zeit eingeleitete Fluormenge durch jodometrische Titration in einem Vorversuche[1]) ermittelt, und andrerseits die Ausbeute an Silberperoxydsalz durch oxydimetrische Titration bestimmt, indem der Niederschlag rasch abfiltriert und samt dem Filter in ein Becherglas gespült wurde. Zum Niederschlag kam dann ein abgemessenes Volumen überschüssiger titrierter 0,1-n. Oxalsäurelösung und verdünnte Schwefelsäure; bei langsamem Erwärmen löst sich der Niederschlag unter Oxydation der Oxalsäure nach

$$2\,Ag_3O_4 + 5\,H_2C_2O_4 + 3\,H_2SO_4 = 3\,Ag_2SO_4 + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

und die Rücktitration mit 0,1-n. Kaliumpermanganat ergibt die verbrauchte Oxalsäure und damit den Peroxydsauerstoff. Allerdings ist diese Analysenmethode nach *F. Jirsa*[2]) nicht ganz genau, aber sie gibt vergleichbare Resultate und ist bequem und rasch ausführbar.

Die besten Ausbeuten gibt Silbernitrat[3]) in konz. Lösung. In der folgenden Tabelle enthält die erste Zeile jeweils die Natur des Silbersalzes, die zweite die Menge des Fluors, das laut jodometrischem Vorversuch in 15 Minuten eingeführt wurde, die dritte gibt die Konzentration der Silbersalzlösung, die vierte die vom Niederschlag verbrauchte Oxalsäure, und die fünfte die Ausbeute an Peroxydsauerstoff, bezogen auf das eingeleitete Fluor. Versuchsdauer durchweg 15 Minuten.

Tabelle 1.

	$AgNO_3$			Ag_2SO_4[4])	$AgClO_4$			AgF		
F_2, cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$.	96	102	94	80	81,99	90	90	90	90	139,98
Konz. Ag· . .	0,05-n.	0,5-n.	3-n.	0,05-n.	0,05-n.	0,5-n.	3-n.	0,05-n.	0,5-n.	3-n.
0,1-n. $H_2C_2O_4$ cm^3 . . .	6,89	28,19	58,27	4,16	1,17	4,56	24,57	1,07	2,03	52,88
Ausbeute . .	7%	27%	61,9%	5,2%	1,4%	5%	27%	1,1%	2,2%	37,7%

[1]) Wegen der nicht ganz regelmässigen Arbeit des Fluorapparates darf diese Kontrolle nie unterbleiben.

[2]) Z. anorg. Ch. **158**, 36 (1926).

[3]) Es wäre denkbar, dass die grössere Ausbeute der Mitwirkung von Di-nitrylperoxyd oder Salpeter-persäure zu verdanken ist, vgl. *Fr. Fichter* und *E. Brunner*, Helv. **12**, 305 (1929). Doch gelang es uns bis jetzt nicht, mit frisch aus Nitrit und Wasserstoffperoxyd dargestellter „Persalpetersäure" aus Silbernitrat das Silber-peroxyd-nitrat zu fällen.

[4]) Man kann wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats nur mit verdünnten Lösungen arbeiten.

Quantitative Analyse des aus Silbernitrat erhaltenen Silber-peroxyd-nitrats.

Um nun endlich die Zusammensetzung der mit Fluor erzeugten Niederschläge zu ermitteln, wurde das aus Silbernitrat erhaltene Präparat gewählt. Da nach unseren Erfahrungen die schwarzen Peroxydsalze leicht Sauerstoff verlieren, haben wir den Niederschlag überhaupt nicht getrocknet. Das Silber-peroxyd-nitrat wurde unmittelbar nach der Darstellung in einem Glasfiltertiegel abgesaugt und gründlich ausgewaschen, wobei am Anfang ein geringer Sauerstoffverlust zu beobachten ist. Dann wurde das feuchte Peroxyd-nitrat auf zwei Arten analysiert. Einerseits wurde es nach *Jirsa*[1]) durch Zugabe von konz. Kaliumjodidlösung (4 g KJ in 3 cm^3 H_2O) gelöst, und nach dem Verdünnen und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure jodometrisch der Peroxydsauerstoff titriert, während das ausgefallene Silberjodid den gesamten Silbergehalt ergab. Ein anderer Teil des feuchten Niederschlags wurde in der Wärme mit Schwefelsäure gelöst und nun zunächst das Nitrat-ion mit Nitron nach *M. Busch* gefällt; im Filtrat wurde wieder das gesamte Silber-ion als Silberchlorid bestimmt. So ergaben sich die Gewichtsbeziehungen zwischen Gesamtsilber und Peroxydsauerstoff, sowie die zwischen Gesamtsilber und Nitrat-ion, die mit den nach der Formel $Ag_7O_{11}N$ berechneten verglichen wurden.

Tabelle 2.

	0,1-n.$Na_2S_2O_3$ cm^3	Peroxyd-sauerstoff g	AgJ g	Ag g	Ag: Peroxyd-sauerstoff gef.	Ag: Peroxyd-sauerstoff ber. nach $Ag_7O_{11}N$
1.	49,58	0,03966	0,7885	0,3623	7 : 5,17	7 : 5
2.	35,99	0,02879	0,5545	0,2548	7 : 5,33	„
3.	34,74	0,02779	0,5200	0,2389	7 : 5,49	„
	Nitronnitrat g	NO_3' g	AgCl g	Ag g	Ag: NO_3' gef.	Ag: NO_3' ber. nach $Ag_7O_{11}N$
4.	0,1540	0,02545	0,3850	0,2897	7 : 1,07	7 : 1
5.	0,0998	0,01649	0,2213	0,1666	7 : 1,21	„
6.	0,1492	0,02466	0,3436	0,2586	7 : 1,46	„

Diesen Analysen gemäss ist das Präparat genau gleich zusammengesetzt wie das durch elektrochemische Oxydation erhaltene, und es hat sich also auch in diesem Fall das Fluor als ein dem anodischen Sauerstoff durchaus vergleichbares leistungsfähiges Oxydationsmittel erwiesen.

[1]) Z. anorg. Ch. **158**, 38 (1926). Man erhält wegen der Einwirkung von Luftsauerstoff auf die konzentrierte saure Kaliumjodidlösung leicht etwas zu hohe Werte.

Oxydationen mit Fluor XV. Die Rolle des labilen Peroxyds aus Schwefelsäure bei der Darstellung von Persulfat mittels Fluor.

1. Einleitung.

Bei der Einwirkung von gasförmigem Fluor auf Lösungen von Kalium- und Ammonium-bisulfat, sowie auf Lösungen von Kalium- und Ammonium-sulfat, die infolge des mit dem Fluor eingeschleppten und des sich aus Fluor und Wasserstoffverbindungen bildenden Fluorwasserstoffs im Verlauf des Versuchs sauer werden, entsteht ausser den entsprechenden Persulfaten und den Salzen der Fluorsulfonsäure noch ein stark oxydierend wirkendes labiles Peroxyd, das wir auf Grund seiner Reaktionen als Schwefeltetroxyd, SO_4 oder S_2O_8, betrachten[1]), womit seine Bildung aus freier Schwefelsäure und Fluor bei tiefer Temperatur im Einklang steht. Wir kommen so zum Schluss, dass zwei Reaktionen zwischen Schwefelsäure bezw. Bisulfaten und Fluor möglich sind; einerseits die Bildung von Persulfaten nach

$$2\ KHSO_4 + F_2 = K_2S_2O_8 + 2\ HF \qquad (1)$$

die am eindeutigsten verläuft bei der Einwirkung von Fluorgas auf festes Bisulfat[2]), und andrerseits die Bildung des Schwefeltetroxyds, bei der beide Wasserstoffatome der Schwefelsäure angegriffen werden:

$$H_2SO_4 + F_2 = SO_4 + 2\ HF \qquad (2)$$

Stellt man sich nun die Aufgabe, die günstigsten Bedingungen für die Darstellung von Persulfaten mit Hilfe von Fluor zu ermitteln, so kommt die Anwendung von trockenem Bisulfat nicht in Betracht: denn die Reaktion verläuft im gepulverten Salz unregelmässig, auch erwärmt sich die Masse stark und backt zusammen. Bei Anwendung von Bisulfatlösungen aber ist stets mit der Bildung von Schwefeltetroxyd zu rechnen, namentlich wenn die Temperatur tief gehalten wird. Die Lösung der geschilderten Aufgabe verlangt demgemäss die Beantwortung folgender Fragen:

a) Unter welchen Bedingungen verläuft die Reaktion in Bisulfatlösungen möglichst vollständig nach Gleichung (1)?

[1]) *Fr. Fichter* und *K. Humpert*, Helv. **9**, 602 (1926); *Fr. Fichter* und *W. Bladergroen*, Helv. **10**, 553 (1927); vgl. auch die hübsche Zusammenstellung von *W. Bladergroen*, Chem. Weekblad **27**, 2 (1930).

[2]) *Fr. Fichter* und *K. Humpert*, Helv. **9**, 521 (1926).

b) Wie stellt sich die Ausbeute an Persulfat, bezogen auf das eingeleitete Fluorgas und bezogen auf die am Fluorapparat angewandte elektrische Stromstärke?

Für jede Ausbeutebestimmung ist grundlegend die Messung des in gegebener Zeit in die zu oxydierende Lösung eingeleiteten Fluors; wir beginnen darum mit dieser.

2. Die Bestimmung des elektrolytisch entwickelten Fluors.

Grundsätzlich haben wir wie früher[1]) den Gehalt des aus dem amerikanischen[2]) Fluorapparat entströmenden Gases dadurch bestimmt, dass es während gemessener Zeit auf Kaliumjodidlösung einwirkte, worauf das freigemachte Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert wurde. Man kann indes schon durch den Geruch feststellen, dass trotz feinster Verteilung der aus dem engen Platinrohr austretenden Gasbläschen durch einen rasch laufenden Platinrührer stets etwas unverbrauchtes Fluor entweicht. Namentlich bei Gelegenheit der Untersuchung der Oxydation von Zinn(II)salzen[3]) erkannten wir, dass die mit neutraler Kaliumjodidlösung bestimmte Fluorkonzentration stets zu niedrig ausfällt. Eine Verbesserung bringt die Anwendung alkalischer Kaliumjodidlösungen (150—200 g Kaliumjodid und 50 g Kaliumhydroxyd im Liter, entsprechend 0,9- bis 1,2-n. KJ und 0,89-n. KOH). Dabei ergab sich, dass die Stromausbeute an Fluor in unserem Apparat bei einer Stromstärke von 2—3 Amp. mit ca. 60% relativ am höchsten liegt[4]).

Tabelle I.

Versuchsdauer durchweg 5 Minuten

g Cu im Coulombmeter	Stromstärke Amp.	g F_2 ber.	$Na_2S_2O_3$ Titer 0,0915 cm^3	$Na_2S_2O_3$ 0,1-n. cm^3	g F_2 gef.	Stromausbeute %
0,3835	3,88	0,2292	64,0	58,56	0,1126	48,6
0,2852	2,88	0,1705	58,2	53,25	0,1017	59,6
0,1933	1,96	0,1155	41,0	37,51	0,0713	61,7

Eine unvollkommene Jodabscheidung ergibt eine zu niedrige Fluormenge und lässt darum die auf das Fluor bezogenen Ausbeuten an Oxydationsprodukten zu günstig erscheinen.

[1]) *Fr. Fichter* und *Ernst Brunner*, Helv. **12**, 307, 574 (1929).
[2]) Helv. **9**, 460 (1926).
[3]) Siehe spätere Mitteilung.
[4]) *F. Meyer* und *W. Sandow* bestimmten das Fluor gravimetrisch als SiF_4 und fanden bis zu 77,7% Stromausbeute.

3. Die Abhängigkeit der Bildung des Schwefeltetroxyds und des Kaliumpersulfats von der Temperatur der Lösung und von der Zeitdauer der Einwirkung.

Die Einwirkung des Fluors erfolgte im Platintiegel, oder auch im paraffinierten oder blanken Glasgefäss, das durch ein Bad auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde, während ein rasch laufender Platinrührer für feine Zerteilung der Fluorblasen sorgt.

Eine wichtige Bedingung wurde möglichst konstant und möglichst günstig bei allen Versuchen gewählt, nämlich die Konzentration, indem eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Kaliumbisulfat zur Anwendung kam, und zwar jeweils 60 cm^3.

Sie war in Beziehung auf Sulfation 3,11- bis 3,22-molar, in Beziehung auf Wasserstoffion 3,36- bis 3,46-normal, enthielt also etwas mehr Schwefelsäure als der Formel $KHSO_4$ entspricht.

Lösung I (Vers. 1—22):

5 cm^3 Lösung gaben 3,7595 g $BaSO_4$, entsprechend 309,4 g SO_4'' im Lit. = 3,22-mol.
5 cm^3 Lösung verbrauchten 17,30 cm^3 n. NaOH = 3,46-n.

Lösung II (Vers. 23—39):

5 cm^3 Lösung gaben 3,6311 g $BaSO_4$, entsprechend 298,84 g SO_4'' im Lit. = 3,11-mol.
5 cm^3 Lösung verbrauchten 16,8 cm^3 n. NaOH = 3,36-n.

Lag die Versuchstemperatur höher als Zimmertemperatur, so wurde festes Kaliumbisulfat zugegeben, um die Sättigung aufrecht zu erhalten.

Vor jedem Fluorierungsversuch wurde die Konzentration des Fluorgases frisch bestimmt, denn der Fluorapparat liefert nicht immer dieselbe Ausbeute bei gegebener Stromstärke, sondern diese schwankt namentlich bei Erneuerung der Schmelze.

Zur Bestimmung des Oxydationseffektes wurde die fertig fluorierte Bisulfatlösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und dann halbiert. Die erste Hälfte wurde sofort mit einer abgemessenen Menge titrierter Eisen(II)sulfatlösung versetzt und nach etwa 20 Minuten mit Kaliumpermanganat das nicht verbrauchte Eisen(II)sulfat zurücktitriert. Der so gefundene Oxydationswert wird als Summe von Schwefeltretroxyd + Kaliumpersulfat betrachtet.

Die zweite Hälfte der Lösung wurde nach 24 Stunden, wonach das Schwefeltetroxyd unter Ozonentwicklung zerfallen ist, mit Eisen(II)sulfat versetzt und nach 20 Minuten Stehen mit Kaliumpermanganat zurücktitriert; der so ermittelte, kleinere Oxydationswert entspricht dem Persulfat allein und ist für die oben geschilderte Aufgabe der wichtigste.

Aus dem umfangreichen, so gesammelten Zahlenmaterial seien folgende charakteristische Versuche herausgegriffen, wobei jeweils die erste Kolonne die Versuchsnummer, die zweite die Versuchsdauer, die dritte die Temperatur, die vierte die eingeleitete Fluormenge in

cm^3 0,1-n. Thiosulfat, die fünfte den Gesamtoxydationseffekt in cm^3 0,1-n. Eisen(II)sulfatlösung, die sechste die Ausbeute bezogen auf das eingeleitete Fluor, die siebente das nach 24 Stunden bestimmte Persulfat in cm^3 0,1-n. Eisen(II)sulfatlösung, die achte die Persulfatausbeute bezogen auf das eingeleitete Fluor und die neunte endlich den Anteil des Persulfats am Gesamtoxydationseffekt enthält.

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
No.	Dauer Min.	Temp. Grad C.	F_2 cm^3	Gesamt-oxydat.-wert cm^3	Aus-beute	$K_2S_2O_8$ cm^3	Aus-beute	Anteil $K_2S_2O_8$
6	10	gewöhnl.	49,25	34,6	70%	1,98	4%	5%
15	30	0°	156,63	39,0	24%	3,12	1,9%	8%
17	30	35—36°	166,11	60,0	36%	57,24	34%	95%
18	30	40°	179,43	63,64	35%	57,36	32%	90%
19	30	42°	212,88	83,36	39%	70,20	33%	85%
23	30	40°	221,76	114,6	51%	88,04	39%	76%
24	30	40°	224,73	96,0	42%	80,76	35%	84%
26	30	40°	239,97	99,0	41%	79,96	33%	80%
27	30	38—40°	241,59	92,4	38%	79,96	33%	86%
28	30	53—55°	227,97	84,4	37%	81,56	35%	96%

Bei niedriger Temperatur und kurzer Versuchsdauer ist hauptsächlich Reaktion (2) nachweisbar, wir finden im Versuch 6 66% der Oxydationskraft des Fluors in Form von SO_4 wieder. Bei höherer Temperatur und längerer Versuchsdauer tritt (2) mehr und mehr zurück und macht im Versuch 17 5%, im Versuch 28 nur 4% der nachgewiesenen Oxydationskraft aus. Eine Temperatur um 40° ist am vorteilhaftesten für Reaktion (1).

Aus den Versuchen 17, 18, 19, 23, 24, 26, 27 und 28 ist ersichtlich, dass im günstigsten Fall sich beinahe zwei Fünftel des Fluors in Persulfat umwandeln lassen. Da die Ausbeute an Fluor auf die Strommenge am Fluorapparat bezogen, ca. 60% beträgt, so ist die Persulfatausbeute, bezogen auf jene Strommenge, bei unserer Versuchsanordnung auf etwa 24% zu treiben.

Damit sind die Fragen a) und b) der Einleitung beantwortet.

4. Die Bildung von Persulfat durch Schwefeltetroxyd.

Die beiden oben aufgestellten Gleichungen scheinen zunächst unabhängig von einander zu verlaufen, und zwar ist bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Konzentration der Kaliumbisulfatlösung in erster Linie die Temperatur massgebend. Eiskühlung begünstigt die Bildung von Schwefeltetroxyd nach (2), Temperaturen von etwa 40° die Bildung von Persulfat nach (1).

Die Versuchsdauer ist aber ebenfalls von grosser Wichtigkeit, da Schwefeltetroxyd ausserordentlich unbeständig ist und im Verlauf jedes längeren Versuchs, auch bei tiefer Temperatur, zerfällt.

Nehmen wir als Zeit konstant 30 Minuten und tragen die Ausbeuten am gesamten aktiven Sauerstoff, an Persulfat und an Schwefeltetroxyd, als Funktion der Temperatur auf, so lässt sich unter Benützung der Versuche 15, 23 und 28 folgendes Bild (Fig. 1) entwerfen, wobei wir nicht versäumen möchten, darauf hinzuweisen, dass die Fluorierungsversuche vielen Zufälligkeiten unterworfen sind und dass man aus anderen Versuchen etwas andere Kurven erhält; der Gesamtverlauf dürfte aber durch Fig. 1 richtig zum Ausdruck kommen.

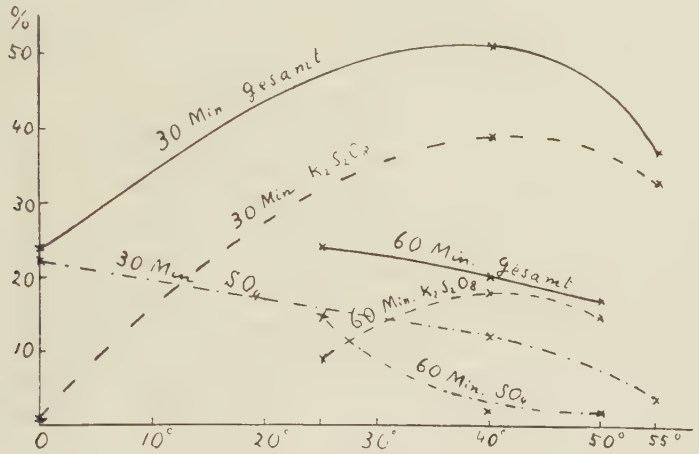

Fig. 1.

Die Figur zeigt, wie mit steigender Temperatur das Schwefeltetroxyd abnimmt, während die Gesamtausbeute an aktivem Sauerstoff und das Persulfat bis zu 40° hinauf zunehmen.

Drei Versuche von 60 Minuten Dauer, Nr. 37, 38 und 39, die in obiger Tabelle nicht aufgenommen sind, ergaben die rechts unten liegende Kurvenschar, die bei insgesamt niedrigerer Ausbeute einen ähnlichen Verlauf aufweist.

In etwas anderer Weise kommt der Einfluss der Zeit zum Ausdruck, wenn die Ausbeutekurven für jede Temperatur als Funktion der Zeit aufgetragen werden (Fig. 2).

Es ergibt sich schlagend die Unbeständigkeit des Schwefeltetroxydes, das mit steigender Versuchsdauer immer mehr zurückgeht, während die Persulfatausbeute bei niederer Temperatur mit der Versuchsdauer wächst, bei 35° aber zwar an sich günstiger ist, jedoch mit der Versuchsdauer fällt. Bei 50° entsteht wieder weniger Persulfat als bei 35°.

Aus diesen wegen der Launen des Fluorapparats und der Unvollkommenheit der analytischen Methoden noch mangelhaften Bildern scheint hervorzugehen, dass die Reaktionen (1) und (2) doch nicht unabhängig von einander verlaufen. Ohne die direkte Persulfatbildung[1]) nach (1) in Abrede stellen zu wollen, lässt sich durch folgende Arbeitshypothese ein Zusammenhang in der Entstehung der beiden Stoffe herstellen.

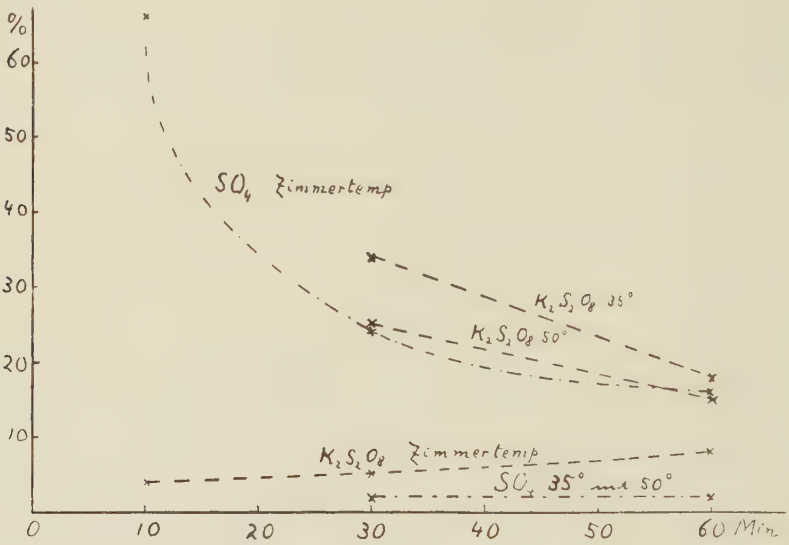

Fig. 2.

Das erste Produkt ist stets Schwefeltetroxyd. Bei seiner grossen Unbeständigkeit ist niedrige Temperatur erforderlich, um es in irgend erheblicher Konzentration darzustellen. Trifft Schwefeltetroxyd in der Lösung auf Kaliumbisulfat, das ja in grossem Überschuss vorhanden ist[2]), so oxydiert es dieses Salz zum Persulfat, nach

$$2\,KHSO_4 + SO_4 = K_2S_2O_8 + H_2SO_4 \qquad (3)$$

Steigende Temperatur ist dieser Reaktion an sich günstig, aber Erwärmung wirkt nur soweit vorteilhaft, als nicht die zunehmende Zersetzlichkeit das Schwefeltetroxyd rasch zum Verschwinden bringt, was im Ausbeutemaximum der Fig. 1 ebenso deutlich zum Ausdruck kommt, wie in der Lage der drei Persulfat-Kurven in Fig. 2.

Eine früher[3]) veröffentlichte Tabelle über die Ausbeute an Schwefeltetroxyd und an Persulfat hat in voller Übereinstimmung mit obiger

[1]) Sie ist bei Anwendung von festem Kaliumbisulfat die einzig mögliche Reaktion.

[2]) Auch bei 60 Minuten Fluorierzeit war in den besten Versuchen kaum 3% des vorhandenen Kaliumbisulfats oxydiert.

[3]) Helv. **9**, 610 (1926), Tab. II.

Hypothese gezeigt, dass beim Stehen einer 30 Minuten lang bei 0° fluorierten Ammoniumbisulfatlösung das Schwefeltetroxyd allmählich abnimmt, während dafür die Persulfatmenge wächst, allerdings lange nicht in demselben Verhältnis, so dass die Gesamtausbeute an aktivem Sauerstoff beim Stehen stets zurückgeht.

5. *Potentialmessungen an Schwefeltetroxydlösungen.*

Von dem Wunsch geleitet, die überragende Oxydationskraft des Schwefeltetroxyds durch Zahlen zu belegen, haben wir einige Potentialmessungen nach bekannten Methoden[1]) durchgeführt, und dabei vergleichsweise das Oxydationspotential einer mit ca. 3-n. Schwefelsäure angesäuerten Persulfatlösung, einer nach *R. H. Vallance*[2]) hergestellten Lösung von Sulfomonopersäure und einer frisch unter Eis-Kochsalz-Kühlung fluorierten ca. 3-n. Schwefelsäure an einer blanken Platinelektrode gemessen. Die drei Lösungen waren auf denselben Gehalt an aktivem Sauerstoff eingestellt worden, indem sie unmittelbar vor der Potentialmessung jodometrisch titriert wurden; ausserdem enthielten alle drei Lösungen ähnliche Konzentrationen an freier Schwefelsäure.

Man weiss durch viele Erfahrungen an den verschiedensten nicht umkehrbaren Oxydationsvorgängen, dass es im allgemeinen nicht möglich ist, konstante und reproduzierbare Potentiale mit derartigen Oxydationsmitteln zu erhalten[3]). Für den besonderen Fall der Perschwefelsäure liegen Versuche zur Potentialmessung vor von *C. Fredenhagen*[4]), von *J. Scobai*[5]) (im Laboratorium von *R. Luther* ausgeführt) und von *F. J. Brislee*[6]), die alle zum Ergebnis kommen, dass es sehr schwer hält, mit sauren Persulfatlösungen konstante Potentialwerte zu erhalten, und dass die Frage offen bleibt, ob die Perschwefelsäure oder die Beladung der Elektrode mit Sauerstoffbläschen das Potential bestimmt.

Unsere Messungen erheben auch nicht den Anspruch, absolute oder einwandfrei von den unzersetzten Oxydationsmitteln selbst stammende Werte zu liefern. Wir wollten nur durch einen Vergleich prüfen, ob sich die Oxydationskraft bei gleichem jodometrischem Wirkungswert abstuft. Folgendes ist das Ergebnis einer Messung von drei Lösungen, von denen je 5 cm³ 8,63 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfat entsprachen, die also in bezug auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff 0,173-n. waren:

---

[1]) Vgl. *Erich Müller*, Elektrochem. Praktikum, 4. Aufl. (1924), S. 75.

[2]) J. Soc. chem. Ind. **45**, T. 66 (1926).

[3]) Vgl. *F. Förster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, 3. Aufl. (1922), S. 222.

[4]) Z. anorg. Ch. **29**, 448 (1902).

[5]) Z. El. Ch. **9**, 886 (1903); es wurde mit Mischungen von Persulfat und teilweise recht starker Schwefelsäure gearbeitet, so dass der Verdacht auf gleichzeitiges Vorliegen von Sulfomonopersäure nicht abzuweisen ist.

[6]) Jahrb. d. Elektrochemie **11**, 397 (1906).

Tabelle III.

Oxydationsmittel	Konz. der H_2SO_4	Temp.	E_H Volt
SO_4	3,11-n.	18°	+ 1,80[1])
H_2SO_5	„	18°	+ 1,47
$H_2S_2O_8$	„	18°	+ 1,39[2])

Auch diese Potentialmessungen lassen es demnach als durchaus möglich erscheinen, dass Schwefeltetroxyd aus Bisulfat Persulfat erzeugt.

[1]) Elektrode mit ozonisiertem Sauerstoff in Bläschen bedeckt.

[2]) *Scobai* fand in einem Brei von festem Natriumpersulfat und H_2SO_4 + 1,785 Volt, und mit Sulfomonopersäure von nicht gemessener Konzentration + 1,45 bis 1,46 Volt.

Oxydation mit Fluor XVI. Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Zinn und Eisen; Darstellung von Kobalt(III)perchloratlösungen elektrochemisch und mit Fluor.

1. Zinn(II)Salze und Fluor.

Die Oxydation von Kationen niederer zu solchen höherer Valenzstufe durch Fluor wurde in unserem Laboratorium bisher untersucht an Kobalt(II)salzen[1]), an Chrom(III)sulfat und Mangan(II)sulfat[2]), an Thallium(I)salzen, Mangan(II)phosphat, Kupfer(II)salzen und Blei(II)salzen[3]) und endlich an Silber(I)salzen[4]) *W. Bancroft* und *Newton C. Jones*[5]) haben viele unserer Versuche wiederholt und bestätigt und haben insbesondere die Fluorierung von angesäuerten Blei(II)salzlösungen erfolgreich durchgeführt, indem es ihnen gelang, Blei(IV)fluoridlösungen zu gewinnen. In diesem Fall beeinträchtigt das als Nebenprodukt entstehende Wasserstoffperoxyd die Höherladung des Kations nicht.

Die bisher studierten Beispiele der Oxydation von Kationen umfassen grösstenteils Fälle, in denen sich Fluor als besonders leistungs-

[1]) Helv. **9**, 1093 (1926).
[2]) Soc. **1928**, 1862.
[3]) Helv. **12**, 214 (1929).
[4]) Helv. **13**, 99 (1930).
[5]) Tr. Am. Electrochem. Soc. **55**, 183 (1929).

fähiges Oxydationsmittel bewährte. Wir haben nun auch Kationen herangezogen, bei welchen die Oxydation im Gegenteil recht leicht verläuft, und dabei einige interessante Beobachtungen gemacht.

Als erstes Beispiel wählten wir *Zinn(II)sulfat;* bei Sulfaten wird die Oxydation durch Fluor am wenigsten durch Nebenreaktionen gestört.

Zur Darstellung[1]) wurde Zinn(II)hydroxyd aus frisch bereitetem Zinn(II)chlorid in einem durch Kohlendioxyd von Luft befreiten Kolben mit Ammoniak gefällt und in Kohlendioxydatmosphäre abfiltriert und ausgewaschen. Ein derartiges feuchtes Hydroxyd löst sich ziemlich leicht in verdünnter Schwefelsäure auf; die Säure wurde im Überschuss angewandt[2]). In der unter Kohlendioxyd aufbewahrten Lösung wurde der Zinn(II)gehalt jodometrisch und der Sulfatgehalt gravimetrisch bestimmt.

5 cm^3 verbrauchten 68,8 cm^3 Jodlösung vom Titre 0,915, entsprechend 62,95 cm^3 0,1-n. Jodlösung.

5 cm^3 gaben 1,1674 g $BaSO_4$, entsprechend 96,06 g SO_4'' im Liter.

Die Lösung ist 0,629 molar an $Sn^{\cdot\cdot}$ und 1 molar an SO_4''.

Zur Fluorierung kam die Lösung in ein Bechergläschen, in welches das Platinröhrchen des Fluorapparates eintauchte, während ein kleiner Platinrührer für gute Zerteilung der Gasblasen sorgte.

Wie bei den bisherigen Fluorierungsarbeiten wurde auch hier vor dem eigentlichen Experiment die Bestimmung von freiem Fluor im Gasstrom vorgenommen, um von den Unregelmässigkeiten des Fluorerzeugungsapparates unabhängig zu sein. Doch wenn dazu eine neutrale Kaliumjodidlösung angewandt und nachher der Oxydationseffekt in Zinn(II)sulfatlösung bei gleichlanger Fluorierung durch jodometrische Titration vor und nach der Einwirkung gemessen wurde, so zeigte sich überraschenderweise eine weit über 100% hinausgehende Ausbeute. Daran trug nicht etwa der Luftsauerstoff schuld; denn dasselbe Volumen Zinn(II)sulfatlösung im gleichen Becherglas bei derselben Temperatur und derselben Rührgeschwindigkeit gleichlang der Luft ausgesetzt, zeigte nur eine verschwindende Abnahme des Zinn(II)gehalts. Der Fehler liegt vielmehr an der ungenügenden Absorption und Ausnützung des Fluors in der Kaliumjodidlösung. Ein Vergleich der Potentiale zeigt ohne weiteres, dass die Reaktion

$$Sn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 0{,}2 \text{ Volt}$$

leichter verläuft als die Reaktion

$$2\ J' \longrightarrow J_2 + 0{,}58 \text{ Volt.}$$

Erst die Anwendung alkalischer Kaliumjodidlösung[3]) zur Bestimmung des Fluorgehaltes (150—200 g KJ und 50 g KOH im Liter) sowie grössere Rührgeschwindigkeit (vgl. nächsten Abschnitt) während der Fluorierung ergaben höhere, richtigere Werte für den Fluorgehalt, die nun in Übereinstimmung standen mit der Ausbeute an Zinn(IV)ion.

[1]) *Bouquet*, J. pharm. [3] **11**, 459 (1847); *Ditte*, Ann. chim. [5] **27**, 159 (1882).

[2]) Sonst tritt Hydrolyse ein. *Longi*, Arch. Pharm. **223**, 811 (1885).

[3]) Vgl. XV, Helv. **13**, 379 (1930).

Das sei belegt durch einige typische Versuche, aus denen hervorgeht, dass die Fluorausnützung bei kurzer Fluorierung vollständig ist, während nach Massgabe der Konzentrationsverminderung der Zinn(II)-kationen die Oxydationsausbeute sinkt.

Tabelle I.

Vers. Nr.	Dauer Min.	Fluor cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Titer d. $Sn^{\cdot\cdot}$-lösung cm^3 0,1-n. J_2 vor der Fluorierung	nach der Fluorierung	Oxydierte Lösung cm^3 0,1-n. J_2	Oxydations-effekt %
28	5	61,3	251,8	187,57	64,23	105
29	5	64,5	„	183,0	68,8	107
30	10	122,6	„	134,5	117,3	96
31	20	230,56	„	46,66	205,14	89

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, da Erwärmung (bis 40°) wohl die Ausnützung des Fluors verbessert, aber die Gefahr der Abscheidung von Zinnsäure (bei 60°) mit sich bringt.

Irgend einen Beleg für das sehr wahrscheinliche Vorliegen von Stannifluorwasserstoffsäure haben wir nicht gefunden; ebensowenig führt ein Zusatz von Kaliumfluorid zur Abscheidung des (nicht genügend schwer löslichen) Kalium-hexafluorostannats $K_2[SnF_6]$. Die Reaktionen von Schwefeltetroxyd zeigen sich erst nach völliger Oxydation der Zinn(II)kationen; Wasserstoffperoxyd fehlt, wie stets bei Verwendung von schwefelsauren Lösungen.

Die gute Ausnützung des Fluorgases bei dieser Oxydation lässt die Möglichkeit voraussehen, den Fluorgehalt im Rohgas durch Vermittlung von Zinn(II)sulfat jodometrisch zu bestimmen[1]).

2. Eisen(II)Salze und Fluor.

Die Aufladung von Eisen(II)ion zu Eisen(III)ion verlangt bei einfachen Salzen ein Potential von

$$Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 0{,}75 \text{ Volt};$$

die Verhältnisse für eine gute Ausnützung der Oxydationskraft des Fluors liegen wesentlich ungünstiger als bei den Zinn(II)salzen des vorigen Abschnittes.

Die Anwendung von Komplexsalzen erniedrigt das Potential bedeutend; bei den Hexacyanokomplexen sind kaum mehr als zwei Drittel des obigen Potentials erforderlich:

$$[Fe(CN)_6]'''' \longrightarrow [Fe(CN)_6]''' + 0{,}44 \text{ Volt},$$

und bei Verwendung von Eisen(II)fluorid mit einem genügenden Überschuss von Fluorionen wird das Potential infolge der grossen Beständigkeit des Hexafluoroferrikomplexes $[FeF_6]'''$ auf Null heruntergedrückt oder sogar auf die negative Seite verschoben[2]).

Wir begannen unsere Versuche mit schwefelsäurehaltigen Eisen(II)-sulfatlösungen, arbeiteten dann mit Kaliumferrocyanid, und gingen

[1]) Das bringt freilich die Unbequemlichkeit des an der Luft veränderlichen Titers der Zinn(II)sulfatlösung mit sich.

[2]) *L. Michaelis*, Oxydations- und Reduktionspotentiale, Springer, Berlin 1929, S. 43.

schliesslich, da unser Oxydationsmittel sowieso Fluorion in die Lösung hineinbringt, zu Eisen(II)fluoridlösungen als Ausgangsmaterial über.

Aber selbst in diesem günstigsten Fall und unter Zusatz von Natriumfluorid zur Zurückdrängung der Dissoziation des Ferrifluoridkomplexes bedurfte es noch einer mechanischen Verbesserung, um das Ziel völlig zu erreichen. Es zeigte sich nämlich, dass die Umdrehungszahl des kleinen Platinrührers einen wesentlichen Einfluss auf die Ausnützung des Fluorgases ausübt. Während bei 1000 Touren/Min. die Ausbeute an Eisen(III)ion, bezogen auf das eingeleitete Fluor, wenigstens bei Zimmertemperatur, nur etwa 60% beträgt, steigt sie auf fast 100%, sobald man die Umdrehungszahl auf 4000 Touren/Min. steigert. Somit haben die anfänglich mit so schlechtem Nutzeffekt verlaufenden Versuche mit Eisen(II)salzen eine wichtige Verbesserung der Methodik ergeben durch die Erkenntnis des Einflusses, den die Rührgeschwindigkeit ausübt.

Die analytische Verfolgung des Oxydationsvorgangs zeigte die bekannte Schwierigkeit[1]), dass bei Gegenwart von Flussäure die Titration des Eisen(II)gehaltes mit Kaliumpermanganat keine sicheren Werte liefert. Wir konnten wohl die Ausgangslösungen, auch Eisen(II)fluorid bei Gegenwart von viel Schwefelsäure oxydimetrisch bestimmen, aber in den fluorierten Lösungen haben wir den Gehalt am entstandenen Eisen(III)salz jodometrisch gemessen, indem die Lösung in einer Stöpselflasche in Kohlendioxydatmosphäre mit Kaliumjodid versetzt und mit konz. Salzsäure kräftig angesäuert wurde; nach 20 Minuten wurde das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

In der Tabelle II sind einige typische Versuche zusammengestellt. Aus Versuch 1 ergibt sich, dass bei Anwendung ca normaler Eisen(II)-sulfatlösung bei Zimmertemperatur die Fluorausnützung nicht einmal 50% erreicht; erst eine Steigerung der Temperatur auf 100° erhöht die Ausnützung auf 80% (Vers. 6). An einer halbnormalen Kaliumferrocyanidlösung (Vers. 9, 12 und 13) steigert die Vergrösserung der Umdrehungszahl des Rührers die Ausnützung von 62 auf 82%. Verwendet man als Ausgangsstoff Eisen(II)fluorid[2]) unter Zusatz von Natriumfluorid, so lässt sich die Ausnützung des Fluors auf fast 100% bringen (Vers. 16, 17, 18, 19), während die Ausbeute an Eisen(III)ionen, bezogen auf die vorhandenen Eisen(II)ionen, fast 30% beträgt, obschon die Lösung wegen der Schwerlöslichkeit des Natrium-hexafluoroferriats in Beziehung auf Eisen(II)ion nur 0,182-n. ist. Durch Steigerung der Konzentration einer Eisen(II)sulfatlösung auf 1,47-n. und durch Verwendung eines grossen Überschusses dieser Lösung kann man schliesslich mit rasch laufendem Rührer in kurzem Versuch die Ausnützung des Fluors auch auf 71% steigern, wobei aber nur 2,5% des Eisen(II)salzes angepackt werden.

[1]) *Alex. Classen*, Theorie und Praxis der Massanalyse, **1912**, 361.

[2]) Dargestellt durch Auflösen von Eisenpulver in überschüssiger Flussäure.

Tabelle II.

Versuchsdauer durchweg 5 Minuten.

Vers. Nr.	Fluor cm^3 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Formel	Eisen(II)-salz Volumen der Lsg. cm^3	Konz. 0,1-n. cm^3 $KMnO_4$	Temp.	Rührer Touren p. Min.	Eisen-(III)-salz cm^3 0,1-n. J_2	Oxydationseffekt % bez. auf F_2	bez. auf Fe^{++}
1	43,0	$FeSO_4$	20	211,23	18°	1000	21,0	48	9
6	52,15	„	„	211,23	100°	„	42,09	80	19
9	21,96	$K_4[Fe(CN)_6]$	40	199,99	18°	„	13,72	62	6
12	14,64	„	„	199,99	18°	2500	9,79	66	4
13	14,45	„	„	199,99	„	4000	11,98	82	5,9
16	14,36	FeF_2+2,68g NaF	„	72,8	„	„	12,53	87	17
17	16,37	„	„	72,8	„	„	15,18	92	20
18	19,21	„	„	72,8	„	„	18,02	92	25
19	21,13	„	„	72,8	„	„	20,60	97	28
21	20,58	$FeSO_4$	„	588,19	„	„	14,64	71	2,5

3. Elektrochemische Darstellung von Kobalt(III)perchloratlösungen.

In der XII. Mitteilung[1]) wurde das Problem erörtert, eine Säure zu finden, die weder als solche noch in Form ihrer Anionen durch Fluor beeinflusst wird, so dass die einfache Umladung eines niederwertigen Kations zur höheren Valenzstufe durch Fluor, nicht getrübt durch Nebenreaktionen, Bildung von Wasserstoffperoxyd, von Schwefeltetroxyd u. dgl., an den Salzen dieser Säure untersucht werden könnte. Das Verhalten von Salpetersäure und von Perchlorsäure gegen Fluor ergab nun, dass diese beiden Säuren den genannten Bedingungen nicht entsprechen, und dass beide die Bildung von Wasserstoffperoxyd veranlassen.

Um indes auch einen direkten Versuch mit einem Perchlorat durchzuführen, wählten wir das bisher unbekannte Kobalt(III)perchlorat, das wir zunächst in Anlehnung an die klassische Methode von *Hugh Marshall* durch elektrochemische Oxydation darstellten.

Kobalt(II)perchlorat, $Co(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$[2]), erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem basischem Kobaltcarbonat in 20-proz. Perchlorsäure, Verjagen des Säureüberschusses und Umkrystallisieren des leicht löslichen Salzes aus Wasser, wurde in überschüssiger 30-proz. Perchlorsäure aufgelöst. Diese Lösung kam in einen Platintiegel, der als Anode diente und der mit einer Bleischlange umwunden war, durch welche tiefgekühlte Calciumchloridlösung von der Eismaschine zirkulierte. Die Kathodenflüssigkeit, ebenfalls 30-proz. Perchlorsäure, be-

[1]) Helv. **12**, 305 (1929).

[2]) *H. Goldblum, F. Terlikowski*, Bl. [4] **11**, 103, 146 (1912).

fand sich in einer Tonzelle, mit einem Platinblechstreifen als Kathode; durch verschiedene Stellung der Tonzelle liess sich der Stand der Anodenflüssigkeit im Tiegel und damit die anodische Stromdichte regeln.

Schon nach kurzer Elektrolyse schlägt die Farbe der Lösung von Rot in Blau um, und der Anolyt macht nun aus Salzsäure Chlor und aus Kaliumjodidlösung Jod frei. Diese Beobachtungen, sowie die Feststellung, dass 30-proz. Perchlorsäure, im gleichen Apparat unter den gleichen Bedingungen für sich elektrolysiert, keine nennenswerte Oxydationskraft erlangt, lassen es als unzweifelhaft erscheinen, dass die Elektrolyse des Kobalt(II)perchlorats Kobalt(III)perchlorat erzeugt hat. Die Isolierung des neuen Salzes ist aber an seiner Leichtlöslichkeit gescheitert, sowie an der grossen Unbeständigkeit, die sich äusserlich im Rückumschlagen der Farbe beim Stehen über Nacht zeigt. Über die Ausbeuten orientiert Tabelle III.

Tabelle III.

Temperatur des Anolyten durchweg -10^0.

Vers. Nr.	Anolyt	Dauer Min.	Stromdichte Amp./cm²	Coulombmeter g Cu	entspr. cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	verbr. cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Stromausb. %	Stoffausb. %
16	1g $Co(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$, 10 cm³ 30-proz. $HClO_4$, aufgefüllt auf 20 cm³ . .	15	0,013	0,1831	57,60	21,43	37,2	74,7
18	do.	15	0,018	0,2633	82,84	23,08	27,86	80,0
19	do.	5	0,054	0,2002	62,99	12,51	19,86	43,6
20	3g $Co(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$, 15 cm³ 30-proz. $HClO_4$, aufgefüllt auf 20 cm³ . .	15	0,013	0,1568	49,33	19,59	39,71	22,7
21	6g $Co(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$, 15 cm³ 30-proz. $HClO_4$, aufgefüllt auf 20 cm³ . .	15	0,013	0,1647	51,82	32,49	62,69	18,8
22	12 g do.	15	0,013	0,1580	49,70	41,22	82,94	11,9
23	18 g $Co(ClO_4)_2 \cdot 5$ H_2O, 22,5 cm³ 30-proz. $HClO_4$.	15	0,013	0,1545	48,61	43,84	90,18	8,4

Man kann aus der Tabelle entnehmen, dass eine Erhöhung der Stromdichte zur Verschlechterung der Stromausbeute führt (Vers. 16, 18, 19), vermutlich, weil dabei die steigende Erwärmung an der Anode schadet. Andrerseits verbessert die Erhöhung der Konzentration an Kobalt(II)ion die Stromausbeute bis fast zum theoretischen Wert (Vers. 20—23), während begreiflicherweise die Stoffausbeute gleichzeitig sinkt.

4. Darstellung von Kobalt(III)perchloratlösungen mit Fluor.

Die Kobalt(II)perchloratlösung wird in einem von aussen gut gekühlten Platintiegel dem Fluorstrom ausgesetzt, wobei gleichzeitig durch den rasch laufenden Platinrührer für feinste Verteilung der Gasblasen gesorgt wird.

Der Farbenumschlag gegen Blau und die jodometrische Titration beweisen, dass auch bei dieser Oxydationsmethode Kobalt(III)perchlorat entsteht. Aber die Ausbeute ist bescheiden im Vergleich mit der elektrochemischen Methode; sie wächst mit der Zeit zunächst an, um bei länger dauernder Fluorierung wieder zurückzugehen. Die Temperatur war durchweg 0°.

Tabelle IV.

Lösung: 3 g $Co(ClO_4)_2 \cdot 5\ H_2O$ in 15 cm³ 30-proz. $HClO_4$

Vers.-No.	Dauer Min.	Fluor cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Entstandenes $Co(ClO_4)_3$ cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Ausbeute bezogen auf F_2 %
18	15	77,1	2,38	3
19	45	231,3	7,68	3,3
20	60	308,4	11,55	3,7
21	90	462,6	17,64	3,8
22	120	616,8	20,79	3,3
25	210	1079,4	28,1	2,6

Der Verlauf dieser Versuche lässt sich am besten so verstehen. Fluor ist durch sein Potential von + 2,8 Volt ohne weiteres zur Reaktion

$$2\ Co^{\cdot\cdot\cdot} + F_2 = 2\ Co^{\cdot\cdot\cdot} + 2\ F'$$

befähigt. Aber neben diesem ersten Vorgang verläuft ein zweiter, die Erzeugung von Wasserstoffperoxyd, vermutlich über die Zwischenprodukte Perchlorsäure-peroxyd Cl_2O_8 und Perchlor-persäure $HClO_5$, und der Erfolg der Oxydation des Kobalt(II)salzes wird zu einem erheblichen Teil wieder vernichtet nach

$$2\ Co^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O_2 = 2\ Co^{\cdot\cdot} + 2\ H^{\cdot} + O_2.$$

Begreiflicherweise kann man in den fluorierten Kobaltperchloratlösungen kein Wasserstoffperoxyd nachweisen; seine Gegenwart ist unverträglich mit dem Vorhandensein von Kobalt(III)ionen.

Oxydationen mit Fluor XVII[1]).
Darstellung von Pertitansäure, Pervanadinsäure und Permolybdänsäure; Reduktion von Persäuren durch Ozon

Titan(IV)sulfat, Vanadinsäure und Molybdänsäure geben mit Wasserstoffperoxyd intensiv gelb bis gelbrot gefärbte Persäurelösungen. Da nun Fluor sich in allen bisher untersuchten Fällen als ausgezeichnetes Oxydationsmittel bewährt hat, und da es zudem beim Einleiten in wässrige Lösungen unter anderem stets Wasserstoffperoxyd erzeugt, so versuchten wir die Darstellung der drei Persäuren durch Fluorierung in Lösung, wobei in der Tat die mehr oder weniger rasch eintretende Gelbfärbung das Auftreten der Persäuren verrät.

Zur Durchführung der Versuche wurde Ammoniummolybdat, $(NH_4)_{10}Mo_{12}O_{41} + 7\ H_2O$, in Flussäure gelöst, wobei nach *Mauro*[2]) ein Fluoroxymolybdat $(NH_4)_3[MoO_2F_5]$ entsteht, das mit Wasserstoffperoxyd Fluoroxypermolybdate wie $(NH_4)_2[MoO_3F_4]$ liefert. Für den Versuch über Pertitansäure wurde Titandioxyd in Flussäure gelöst, zu Hexafluoro-titansäure $H_2[TiF_6]$, aus der sich mit Wasserstoffperoxyd eine den Peroxofluoriden wie $(NH_4)_3[TiO_2F_5]$ entsprechende Persäure[3]) bildet.

[1]) XVI, vgl. Helv. **13**, 713 (1930).
[2]) Atti Accad. Lincei [4] **4**, 481 (1887).
[3]) *R. Schwarz* und *H. Giese*, Z. anorg. Ch. **176**, 227 (1928).

Für die Herstellung einer Vanadinsäurelösung verwandten wir Ammoniummetavanadat in überschüssiger Schwefelsäure; die Lösung von Vanadinsäure in Flussäure wird beim Verdünnen gelb und eignet sich darum weniger, weil die Bildung einer Persäure dann nicht mehr so einfach erkennbar ist.

Vielleicht trägt die Gegenwart von Schwefelsäure in der Vanadinsäurelösung die Schuld daran, dass die Ausbeuten an Persäure weit hinter den bei Molybdänsäure und Hexafluoro-titansäure erzielten zurückbleiben, denn Fluorgas erzeugt mit Schwefelsäure kein Wasserstoffperoxyd, wohl aber Ozon. Die Persäurebildung verlief am besten bei der Molybdänsäure, dann folgt die Hexafluoro-titansäure und endlich die Vanadinsäure; man erkennt dies schon äusserlich daran, dass die Gelbfärbung bei vergleichbarer Konzentration und bei gleicher Stärke des Fluorstroms bei der Molybdänsäure schon nach einer Minute eintritt, bei der Hexafluoro-titansäure nach 3—4 Minuten, bei der Vanadinsäure aber erst nach etwa einer Viertelstunde.

Um keine falsche Vorstellung bezüglich der Ausbeuten aufkommen zu lassen, sei darauf hingewiesen, dass auch in den vorliegenden Fällen eine fortgesetzte Einwirkung des Fluors den zuerst erzielten Oxydationseffekt wieder abschwächt. Wir schreiben dies der allmählich eintretenden Bildung von Ozon zu, das man bei längerer Versuchsdauer durch den Geruch wahrnehmen kann, denn infolge des Antagonismus von Ozon und Wasserstoffperoxyd muss Ozon solche Persäuren, welche durch Hydrolyse Wasserstoffperoxyd abspalten können, zerstören. In der Tat ergaben direkte Versuche über die Einwirkung von Ozon auf die in Frage stehenden drei Persäuren die Richtigkeit dieser Vermutung. Bei dieser Gelegenheit prüften wir auch das Verhalten von Natriumperboratlösungen gegen Ozon und fanden eine beträchtliche Reduzierbarkeit, die vielleicht imstande ist, die eigentümliche Abnahme des Perboratgehaltes bei längerer Fluorierung einer Mischung von Metaborat und Carbonat[1]) zu erklären.

2. Fluorierung von Molybdänsäure in flussaurer Lösung.

Die Technik war bei allen diesen Versuchen ähnlich. Die zu fluorierende Lösung wurde in einem kleinen Becherglas (der Angriff des Glasgefässes stört wenig) dem Fluorstrom ausgesetzt, gegebenenfalls unter Kühlung oder Erwärmung; das Fluor wurde durch ein enges Platinröhrchen, dessen Mündung 3 cm unter dem Flüssigkeitsspiegel endete, in gleichmässigem Strome zugeführt und die Blasen durch einen rasch rotierenden Platinrührer feinst verteilt. Die eingeleitete Fluormenge wurde durch Vorversuche von genau gemessener Dauer, Einleiten in alkalische Kaliumjodidlösung und Titration mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung (nach Ansäuren) ermittelt. Nach beendeter Fluorierung wurde die ganze Oxydationsflüssigkeit mit konz. Schwefel-

[1]) *Fr. Fichter* und *W. Bladergroen*, Helv. **10**, 569 (1927).

säure stark angesäuert, wodurch aus den Persäuren Wasserstoffperoxyd frei wird, und mit 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung titriert. Durch Vergleich der auf dieselbe Zeit bezogenen Volumina an Thiosulfat- und Permanganatlösung ergab sich die Ausbeute an Persäure im Vergleich mit der Menge des eingeführten Fluors.

Die bei der Molybdänsäure schon nach einer Minute eintretende Gelbfärbung ist begleitet von einer Erhöhung der Temperatur, die in einer halben Stunde von Zimmertemperatur bis auf 40° steigt.

Den Einfluss der Versuchsdauer und der Temperatur der fluorierten Lösung zeigt Tabelle 1. Die zu oxydierende Lösung war hergestellt aus 5 g $(NH_4)_{10}Mo_{12}O_{41} + 7\ H_2O$ und 10 cm³ 60-proz. Flussäure; sie wurde auf 100 cm³ verdünnt, und je 20 cm³ davon angewandt, entsprechend 0,545 g Mo. Bei vollständiger Oxydation zur Permolybdänsäure H_2MoO_5 würden 113,5 cm³ 0,1-n. $KMnO_4$-Lösung verbraucht.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	Temp.	Dauer Min.	Fluor cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Permolybdänsäure cm³ 0,1-n. $KMnO_4$	Oxydationseffekt bez. auf F_2	Oxydationseffekt bez. auf Mo
3	0°	5	54,36	7,54	13,8 %	6,64%
4	0°	10	106,96	10,34	9,6 %	9,11%
5	0°	30	386,46	14,65	3,7 %	12,9 %
6	18°	10	96,80	14,65	15,1 %	12,9 %
7	18°	30	272,28	15,76	5,8 %	13,9 %
10	50°	10	59,52	14,65	24,6 %	12,9 %
11	50°	30	306,24	14,87	4,89%	12,2 %
14	40°	5	44,89	13,04	29,05%	11,5 %
16	40	5	25,47	9,54	37,4 %	8,4 %

Es ist bei allen diesen Messungen wie früher der Vorbehalt zu machen, dass der Bestimmung der Stärke des Fluorstroms wegen des ungleichmässigen Funktionierens des Fluorerzeugers eine grosse Unsicherheit anhaftet; die Ausbeutezahlen geben wohl einen Überblick über den Verlauf der Reaktion, dürfen aber nicht als verbindliche Werte betrachtet werden.

Über den Einfluss der Konzentration an Ammoniummolybdat gibt Tabelle 2 Auskunft: die Fluorierzeit war dabei durchweg 5 Minuten.

Tabelle 2.

Vers.-Nr.	Temp.	Konz. g Mo/20 cm³	Fluor cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Permolybdänsäure cm³ 0,1-n. $KMnO_4$	Oxydationseffekt bez. auf F_2
14	40°	0,545	44,89	13,04	29,05%
5a	28°	1,36	30,25	10,65	35,2 %
1a	40°	2,72	25,03	9,1	26,3 %
4a	31°	9,08	23,57	5,1	21,6 %

Wie man sieht, ist die Ausnützung des Fluors wenig abhängig von der Konzentration. Höhere Temperatur begünstigt die Reaktion; selbst eine Steigerung über 50° (diese Versuche sind nicht in die Tabelle aufgenommen worden) schadet nicht. Den allergrössten Einfluss übt die Versuchsdauer aus; nur kurze Versuche gewähren eine gute Ausnützung der Oxydationskraft des Fluors. Der Anteil an oxydierter Molybdänsäure steigt allerdings mit der Versuchsdauer, und zwar um so mehr, je tiefer die Temperatur liegt, aber selbst im günstigsten Fall, bei 0°, wächst die Stoffausbeute viel langsamer als die Versuchsdauer, und bei 50° bringt die Verdreifachung der Fluorierungszeit keine Steigerung mehr. Das Produkt wird also nach Erreichung einer gewissen Konzentration wieder zersetzt.

3. Fluorierung von Titandioxyd in flussaurer Lösung.

Die Verhältnisse für die Darstellung von Pertitansäure liegen weniger günstig als bei Permolybdänsäure, worüber Tabelle 3 einige Angaben bringt. Die Lösung wurde hergestellt aus 50,5 g Titandioxyd, die in 50 g 60-proz. Flussäure gelöst und auf 280 cm³ verdünnt wurden. Zu den Versuchen dienten je 20 cm³ entsprechend 2,151 g Ti, oder, bei vollständiger Umwandlung in Pertitansäure H_2TiO_4[1]), entsprechend 89,8 cm³ 0,1-n. Kaliumpermanganat.

Tabelle 3.

Vers.-No.	Temp.	Dauer Min.	Fluor cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Pertitansäure cm³ 0,1-n. $KMnO_4$	Oxydationseffekt bez. auf F_2	Oxydationseffekt bez. auf Ti
2	23°	20	60,48	2,77	4,58%	3,1%
3	26°	30	79,02	2,77	3,51%	3,1%
4	26°	40	109,28	2,81	2,58%	3,1%
5	28°	60	351,36	3,43	0,93%	3,8%
6	35°	90	456,66	1,88	0,41%	2,1%
10	0°	60	333,72	6,09	1,82%	6,6%

Wir haben also ein ganz ähnliches Bild wie bei der Permolybdänsäure; die Ausnützung des Fluors nimmt mit steigender Versuchsdauer stark ab, ohne dass die Stoffausbeute im entsprechenden Mass steigen würde; im Gegenteil, auch sie nimmt, wenn die Versuchsdauer sich über eine Stunde erstreckt, ab. Beim günstigsten Versuch, Nr. 10, wurde durch gute Kühlung die Pertitansäure besser konserviert. Die

[1]) Nach *R. Schwarz* und *W. Sexauer*, B. **60**, 500 (1927), entspricht die Persäure dem Anhydrid TiO_3, und nach *R. Schwarz* und *H. Giese*, Z. anorg. Ch. **176**, 209 (1928), das Peroxofluorid der analogen Formel TiO_2F_2; nur in alkalischer Lösung kann man mehr Sauerstoff binden, bis zum Kalium-tetraperoxo-orthotitanat, $K_4TiO_8 + 6\,H_2O$.

Konzentration ist von geringem Einfluss, eine Steigerung aufs Dreifache brachte keine Verbesserung (Versuch nicht in der Tabelle aufgenommen). Der Unterschied gegenüber den Versuchen mit Permolybdänsäure liegt hauptsächlich in einer Verschiebung sämtlicher Ausbeuten nach unten.

4. *Fluorierung von Vanadinsäure in schwefelsaurer Lösung.*

Die Lösungen wurden hergestellt aus festem Ammoniummetavanadat und konz. Schwefelsäure und vorsichtig mit Wasser verdünnt. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe weniger Versuche, weil die Reaktion hier noch schlechter verläuft. Die Temperatur wurde durchweg auf 0° gehalten.

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	Konz. g V/20 cm³	Dauer Min.	Fluor cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Pervanadinsäure cm³ 0,1-n. $KMnO_4$	Oxydationseffekt bez. auf F_2	Oxydationseffekt bez. auf V
2	0,13	30	146,4	0,23	0,16%	0,45%
1	0,13	60	293,88	0,55	0,18%	1,07%
5	0,26	30	158,1	0,56	0,35%	0,54%
4	0,0327	30	141,66	0,16	0,11%	1,2 %

Höhere Konzentration verbessert die Fluorausnützung, geringere Konzentration verbessert scheinbar den Oxydationseffekt in Beziehung auf die vorhandene Vanadinsäure, weil in der verdünnten Lösung ein grösserer Prozentsatz umgesetzt werden muss, um die kritische Konzentration zu erreichen, von der ab dann die Zerstörung der Pervanadinsäure einsetzt.

5. *Einwirkung von Ozon auf Permolybdänsäure, Pertitansäure und Pervanadinsäure.*

Schwefelsaure Lösungen von Molybdänsäure, Titansäure und Vanadinsäure wurden mit verdünntem Wasserstoffperoxyd in die entsprechenden Persäuren verwandelt, wobei streng darauf geachtet wurde, Überschüsse von Wasserstoffperoxyd zu vermeiden. Der ozonisierte Sauerstoff wurde in einem mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten gläsernen Ozonisator mit acht Röhren hergestellt; der Ozongehalt betrug im Mittel 7 Volumprozent. Ein gemessenes Volumen der Persäurelösung von bekanntem Permanganatverbrauch wurde bei konstanter Temperatur während einer bestimmten Zeit mit Ozon behandelt und nachher mit Permanganat zurücktitriert; die Differenz ergab den Anteil an zerstörter Persäure. Man kann die Zerstörung der Persäure am Abblassen der Farbe verfolgen.

Tabelle 5.

je 20 cm³ Permolybdänsäurelösung.

Vers.-Nr.	Temp.	Dauer Min.	Gehalt in cm³ 0,1-n. $KMnO_4$ vorher	nachher	Gehaltsabnahme in cm³	in %
1	0°	15	12,84	12,84	0	—
2	0°	30	12,84	12,16	0,68	5,3
3	0°	60	12,84	11,96	0,88	6,8
4	18°	15	12,84	12,84	0	—
5	18°	30	12,84	11,84	1,00	7,8
6	18°	60	12,84	11,56	1,28	9,97

Tabelle 6.

je 20 cm³ Pertitansäurelösung.

Vers.-Nr.	Temp.	Dauer Min.	Gehalt in cm³ 0,1-n. $KMnO_4$ vorher	nachher	Gehaltsabnahme in cm³	in %
1	0°	15	88,64	88,32	0,32	0,36
2	0°	30	88,64	87,52	1,12	1,26
3	0°	60	88,64	86,84	1,80	2,03
4	0°	60	14,60	13,72	0,88	6,03
8	40°	15	88,64	88,16	0,48	0,54
9	40°	30	88,64	87,28	1,36	1,52
10	40°	60	88,64	86,88	1,76	1,98

Nach dem Verhalten von Molybdänsäure und Titansäure beim Fluorieren hätte man erwarten dürfen, dass Permolybdänsäure sich dem Ozon gegenüber widerstandsfähiger erweise; das ist insofern der Fall, als bei Pertitansäure schon in der ersten Viertelstunde eine Gehaltsabnahme eintritt. Doch sind die zwei Versuchsreihen nicht ohne weiteres vergleichbar, weil die Konzentrationen zu verschieden sind.

Tabelle 7.

20 cm³ Pervanadinsäurelösung bei Versuch Nr. 4, 5, 6; 50 cm³ derselben Lösung bei Versuch Nr. 12, 13, 14.

Vers.-Nr.	Temp.	Dauer Min.	Gehalt in cm³ 0,1-n. $KMnO_4$ vorher	nachher	Gehaltsabnahme in cm³	in %
4	0°	15	4,04	3,71	0,33	8,2
5	0°	30	4,04	3,15	0,89	22,3
6	0°	60	4,04	2,99	1,05	26,0
12	0°	15	9,97	9,63	0,34	3,4
13	0°	30	9,97	9,30	0,67	6,7
14	0°	60	9,97	8,80	1,17	11,7

Bei der Pervanadinsäure kommt die erwartete grosse Unbeständigkeit gegenüber Ozon deutlich zum Ausdruck.

6. *Einwirkung von Ozon auf Natriumperboratlösung.*

Bei der Einwirkung von Ozon auf Natriumperboratlösungen zeigt sich, namentlich bei längeren Versuchen und bei solchen, wo die Temperatur über 0° liegt, die Notwendigkeit, die an sich langsam eintretende Gehaltsabnahme der Perboratlösung in Betracht zu ziehen. Dies wurde durch Parallelversuche erreicht, indem jeweils ein gleich grosses Volumen der Perboratlösung gleich lang und bei derselben Temperatur aufbewahrt wurde, wie das mit Ozon behandelte; die Differenz zwischen dem Endtiter der gestandenen Lösung und der ozonisierten Lösung ergibt dann das durch Ozon zerstörte Perborat. Da in der Perboratlösung ein Gleichgewicht herrscht nach

$$Na[BO_2 \cdot H_2O_2] \rightleftharpoons NaBO_2 + H_2O_2,$$

so ist die starke Zerstörung durch Ozon leicht verständlich.

Tabelle 8.

je 20 cm³ Perboratlösung.

Vers.-Nr.	Temp.	Dauer Min.	Gehalt in cm³ 0,1-n. $KMnO_4$			Gehaltsabnahme	
			ursprünglich	nach dem Stehen	ozonisiert	in cm³	in %
1	0°	10	53,56	52,56	49,6	2,96	5,6
4	0°	30	53,56	51,08	45,12	5,96	11,6
5	0°	60	50,84	49,60	22,56	27,04	54,6
8	18°	10	47,12	46,12	39,68	6,44	13,9
10	18°	30	46,60	45,88	36,68	9,20	20,0
12	18°	60	46,60	44,56	27,28	17,28	38,8
14	30°	10	55,52	54,04	51,08	2,96	5,4
17	30°	30	55,52	53,56	45,88	7,68	14,3
18	30°	60	55,52	51,56	38,92	12,64	24,5

Bei den drei in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Persäuren, Permolybdänsäure, Pertitansäure und Pervanadinsäure ist der Verlauf der Darstellung mit Hilfe von Fluor, wobei man den Gehalt nur bis zu einem gewissen Maximum steigern kann, bei weiterem Einleiten aber keine Zunahme, sondern eher Abnahme erzielt, durch das Verhalten dieser Persäuren gegen Ozon einleuchtend erklärt, denn Fluor erzeugt in sauren wässrigen Flüssigkeiten beim längeren Einleiten Ozon[1]). Schwieriger ist es, die Verhältnisse bei der Darstellung von Natriumperborat durch Einwirkung von Fluor auf Mischungen von Natriummetaborat und Natriumcarbonat zu übersehen, wobei die Konzentration an Perborat nicht der Einleitungsdauer proportional wächst[2]), sondern ein gewisses Maximum nicht überschreitet. Wohl zeigen unsere in Tabelle VIII wiedergegebenen Versuche einwandfrei, dass Ozon Perboratlösungen zerstört. Aber bei der Fluorierung von Metaborat-Carbonat-Mischungen kommt das Fluorgas in eine alkalische Lösung, und unter diesen Umständen haben wir nie Ozon feststellen können.

[1]) *F. Fichter* und *W. Bladergroen*, Helv. **10**, 549 (1927). [2]) Helv. **10**, 569 (1927).

Folgende Möglichkeit bietet sich zur Aufklärung. Nehmen wir einmal an, das Fluor erzeuge auch in einer alkalischen Lösung Ozon, so werden wir das Ozon nur beobachten, wenn es nicht mit den vorhandenen Stoffen reagiert. Sobald aber beispielsweise Perborat gegenwärtig ist, so wird Ozon durch das aus dem Perborat abgespaltene Wasserstoffperoxyd zerstört, und verschwindet. Mit den Alkalien selbst kann das Ozon ebenfalls reagieren unter Bildung der sogenannten Ozonate (die ja freilich keine Ozonverbindungen sind[1])), darum gibt Fluorgas in Kalilauge wohl Ozonat, aber kein Ozon. Eine derartige Ozonatlösung besitzt ihrerseits ebenfalls das Vermögen, Perborat zu reduzieren, was *Fichter* und *Bladergroen* beobachtet haben. Endlich sei darauf hingewiesen, dass nach *P. Lebeau* und *A. Damiens*[2]) sowie nach *O. Ruff* und *W. Menzel*[3]) aus Fluor und verdünnten Alkalilaugen Sauerstoff-fluorid entsteht; ob dieses auf Wasserstoffperoxyd und Persäuren reduzierend einwirkt, ist noch nicht geprüft.

[1]) *Wilhelm Traube*, B. **45**, 2201 (1912); **49**, 1670 (1916).
[2]) C. r. **185**, 652 (1927); **188**, 1253 (1929). [3]) Z. anorg. Ch. **190**, 257 (1930).

Zusammenstellung der Resultate.

1. Es wurde der Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung von Fluor auf Kaliumbisulfat einer näheren Prüfung unterzogen und dabei festgestellt, dass neben der bisher angenommenen Reaktion von Fluor mit Kaliumbisulfat für die Persulfatbildung eine zweite Gleichung in Betracht gezogen werden muss, indem das beim Fluorieren schwefelsäurehaltiger Lösungen entstehende Schwefeltetroxyd infolge seines hohen Oxydationspotentials ebenfalls imstande ist, aus Kaliumbisulfat Kaliumpersulfat zu erzeugen.

   Das Maximum der Persulfatausbeute wurde bei einer Temperatur von 35—40° ermittelt; bezogen auf die im Fluorapparat angewandte Elektrizitätsmenge beträgt sie in den günstigsten Fällen 17—18%.

2. Das Studium des Verhaltens von Molybdän-, Titan- und Vanadinsäurelösungen dem Fluor gegenüber ergab die Tatsache der Bildung der entsprechenden Persäuren mit steigender Ausbeute in der Reihenfolge Pervanadin-, Pertitan-, Permolybdänsäure.

   Die relativ geringen Ausbeuten lassen sich, wie auf Grund des untersuchten Einflusses von ozonisiertem Sauerstoff auf die mittels Wasserstoffperoxyd dargestellten Persäuren hervorgeht, in dem Sinne interpretieren, dass das mit steigender Fluorierungsdauer immer stärker auftretende Ozon eine Reduktion des Oxydationsprodukts bewirkt.

3. Versuche zur Darstellung von Fluoroxyd unter Anwendung des Apparates von *Lebeau* und *Damiens* zeitigten keinen Erfolg.

4. Es wurde nachgewiesen, dass ozonisierter Sauerstoff auf Natriumperboratlösungen reduzierend einwirkt und die Hypothese aufgestellt, dass der bei der Fluorierung von Natriumperboratlösungen beobachtete Reduktionseffekt auf eine intermediäre Ozonbildung zurückzuführen sei.

5. Das durch Elektrolyse von Silbernitratlösung darstellbare Silberperoxydnitrat lässt sich ebenfalls mittels Einwirkung von Fluor auf die entsprechende Silbersalzlösung darstellen, was als Beweis für die Gleichwertigkeit von Fluor und anodischem Sauerstoff bezüglich der erreichbaren Oxydationseffekte anzusprechen ist.

6. Bei der Fluorierung von Stannosulfatlösungen wurde eine fast quantitative Ausnützung des eingeleiteten Fluors erzielt. Die Reaktion $Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ist bezüglich ihres glatten Verlaufs derjenigen des Freimachens von Jod aus Kaliumjodid mittels Fluor voranzustellen.
7. Die Oxydation von Eisen(II)- zu Eisen(III)salzen mit Hilfe von Fluor lässt sich in fast restloser Ausnützung des Oxydationsmittels nur dann herbeiführen, wenn neben einer Herabsetzung des Oxydationspotentials $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Zusatz von Natriumfluorid eine genügend hohe Rührgeschwindigkeit angewendet wird.
8. Versuche zur Ermittlung charakteristischer Oxydationsprodukte beim Behandeln von Zink- und Wismutsalzlösungen mit Fluor schlugen fehl.
9. Es wurde das bisher noch nicht dargestellte Kobalt(III)perchlorat durch Elektrolyse einer Kobalt(II)perchloratlösung erhalten. Seine Isolierung in festem Zustand liess sich aber infolge zu grosser Löslichkeit und Unbeständigkeit nicht bewerkstelligen.
10. In fluorierter Kobaltoperchloratlösung konnte auf Grund der auftretenden Farbveränderung und qualitativer Reaktionen ebenfalls Kobaltiperchlorat nachgewiesen werden, was als weitere Stütze für die Vergleichbarkeit der Oxydationskraft von anodisch entwickeltem Sauerstoff und Fluor heranzuziehen ist.

Curriculum vitae.

Ich, Aron Goldach, von Piotrkow (Polen), wurde am 11. Februar 1904 als Sohn des Kaufmanns Jakob Goldach und seiner Gattin Gustava, geb. Schwartz, in Piotrkow geboren. Ich besuchte zuerst das polnische Staatsgymnasium zu Piotrkow, wo ich im Juni 1924 die Maturitätsprüfung bestand. Ich entschloss mich hierauf zum Studium der Chemie und wurde im Winter-Semester 1924/25 an der Universität Basel immatrikuliert.

Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für Anorganische Chemie bei Hrn. Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand im Sommer-Semester 1927 das Vorexamen in anorganischer, analytischer und physikalischer Chemie. Darauf begann ich das Studium in der organischen Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. Rupe in der Anstalt für Organische Chemie, und bestand im Sommer-Semester 1928 das Vorexamen in organischer Chemie.

Mit der Ausführung dieser Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung von Prof. Dr. Fr. Fichter vorgenommen wurde, war ich vom Winter-Semester 1928 bis zum Ende des Winter-Semesters 1929/30 in der Anstalt für Anorganische Chemie beschäftigt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Fr. Fichter, H. Rupe, A. L. Bernoulli, G. Senn, A. Hagenbach, F. Bürki, H. Wehrli; allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt. Insbesondere möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine wertvollen Anregungen während der Durchführung vorliegender Untersuchung und sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen bleibenden Dank aussprechen.